



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09266005 A**(43) Date of publication of application: **07.10.97**

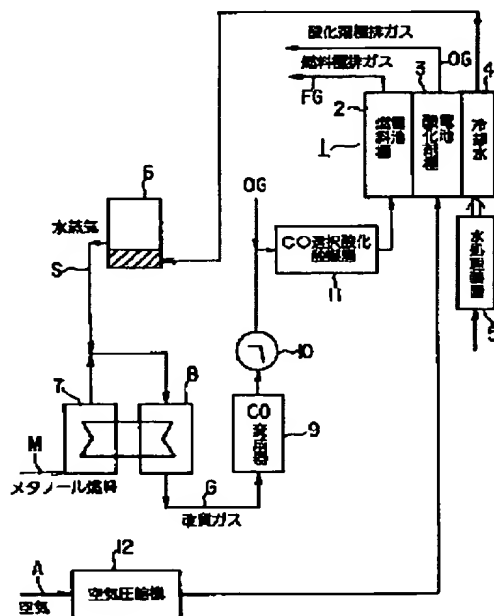
(51) Int. Cl.

H01M 8/06**C01B 3/58****H01M 8/04**(21) Application number: **08076203**(22) Date of filing: **29.03.96**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor:
HIZUKA JUNJI
YAMADA NAOMIKI
HARADA AKIRA**(54) SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL SYSTEM****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To miniaturize a system and to operate the system economically and stably over a long time by lowering the carbon monoxide concentration of reformed fuel gas supplied to a cell fuel electrode to a practical level.

SOLUTION: This system comprises a fuel reforming system which reforms hydrogen carbide or alcohol fuel and a fuel cell main body 1 in which a platinum alloy is used as the electrode catalyst of a cell fuel electrode 2 into which fuel gas reformed by the fuel reforming system is introduced, platinum as the catalyst of a cell oxidizer electrode 3 into which an oxidizer is introduced, and a solid high polymer film as the electrolyte. In this case, the fuel reforming system is provided with a catalyst layer 11 for selectively oxidizing carbon monoxide.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

No English

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-266005

(43) 公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/06			H 0 1 M 8/06	G
C 0 1 B 3/58			C 0 1 B 3/58	
H 0 1 M 8/04			H 0 1 M 8/04	J

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-76203

(22) 出願日 平成8年(1996)3月29日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 肥塚 淳次

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 山田 直幹

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 原田 亮

神奈川県横浜市鶴見区末広町2丁目4番地

株式会社東芝京浜事業所内

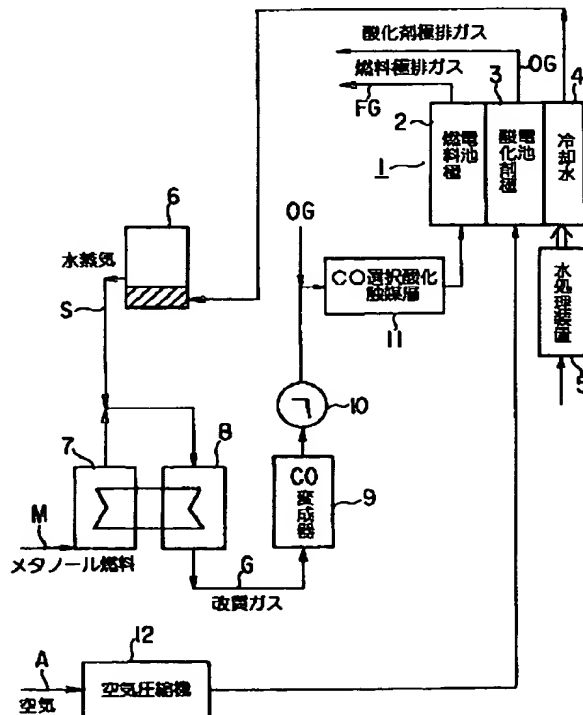
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 固体高分子燃料電池システム

(57) 【要約】

【課題】 電池燃料極に供給される改質燃料ガスの一酸化炭素濃度を実用レベルまで下げることにより、小型で経済的かつ長時間安定に運転できるようにする。

【解決手段】 炭化水素或いはアルコール系燃料を改質する燃料改質系とこの燃料改質系で改質された改質燃料ガスが導入される電池燃料極2の電極触媒として白金合金、酸化剤が導入される電池酸化剤極3の触媒として白金及び電解質として固体高分子膜を用いた燃料電池本体1とから構成される固体高分子燃料電池システムにおいて、前記燃料改質系に一酸化炭素を選択的に酸化するための触媒層11を設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素或いはアルコール系燃料を改質する燃料改質系とこの燃料改質系で改質された改質燃料ガスが導入される電池燃料極の電極触媒として白金合金、酸化剤が導入される電池酸化剤極の触媒として白金及び電解質として固体高分子膜を用いた燃料電池本体とから構成される固体高分子燃料電池システムにおいて、前記燃料改質系に一酸化炭素を選択的に酸化するための触媒層を設けたことを特徴とする固体高分子燃料電池システム。

【請求項 2】 一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層が白金担持触媒から構成されることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【請求項 3】 一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層がルテニウム担持触媒から構成されることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【請求項 4】 一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層が白金担持触媒とルテニウム担持触媒の混合物から構成されることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【請求項 5】 一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層が白金担持触媒、ルテニウム担持触媒、白金担持触媒とルテニウム担持触媒の混合物の何れかの触媒と銅一酸化銅触媒とから構成されることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【請求項 6】 一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層の温度が 100℃～250℃であることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【請求項 7】 一酸化炭素を酸化するための空気又は酸素を $O_2 / CO = 0.5 \sim 3.0$ の範囲で供給することを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【請求項 8】 触媒層へ供給する空気又は酸素源として電池酸素極の排ガスを用いることを特徴とする請求項 1 記載の固体高分子燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体高分子燃料電池システムにおいて、特に電極触媒として白金合金を用いた燃料極に供給される改質ガスを改良して炭化水素あるいはアルコール系燃料に適するようにした固体高分子燃料電池システムに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、燃料に有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するシステムとして、燃料電池が知られている。この燃料電池は、通常電解質の種類によって種々の方式が試みられている。

【0003】 ところで、固体高分子燃料電池は、ナフィオン等の固体高分子を電解質として、その電解質層を挟んで燃料極と酸化剤極とからなる一対の多孔質電極を対

向させて燃料電池を形成し、燃料極の背面には空気等の酸化剤を接触させることにより、このときに生じる電気化学反応を利用して化学エネルギーを電気エネルギーに変換するものである。

【0004】 この固体高分子燃料電池は電解質が固体高分子で構成されているため、構造がシンプルで、かつ高電流密度化が達成できる。従って、システム全体をコンパクトにできることから、車載用電源として期待でき、盛んに実用化のための研究がなされている。

10 【0005】 また、燃料極、酸化剤極共に白金等の貴金属が電極触媒として使用されており、上述の電気化学反応の速度を大きくするように工夫されている。この場合、作動温度は通常 100℃程度以下で比較的マイルドな条件で高い電流密度が実現されている。

【0006】 このような固体高分子燃料電池は、上述の燃料極の電極触媒が改質燃料ガス中の極微量 (ppmオーダー) の一酸化炭素によっても被毒され、たちまち性能が低下し、使用に耐えられなくなる。

20 【0007】 このため、電極触媒に改良が加えられ、例えば白金-ルテニウム合金を用いれば耐 CO 被毒性が幾分向上することが知られているが、それでも数百 ppm 程度の一酸化炭素が存在すると性能低下が起り、実用化が困難である。

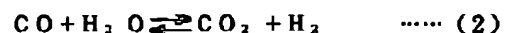
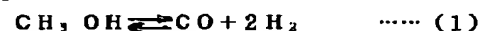
【0008】 従って、このままでは純水素を燃料とする特殊な用途にしか実用化されていないのが現状である。一方、汎用性のある燃料電池としては、燃料に天然ガス、都市ガス等の炭化水素燃料、あるいはメタノール等のアルコール燃料が適用できることが必要で、この種の原燃料は水蒸気改質することにより水素を主成分とする改質燃料ガスに変換して燃料電池に供給される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 従来広く行われている水蒸気改質技術をメタノールを原燃料とする場合を例にして説明すると次の通りである。Cu-ZnO 等の触媒存在下で 300～350℃にてメタノールと水蒸気を反応させて水素を主成分とする改質ガスに変換するが、更に Cu 系等の触媒を用いて 200～250℃で反応させて一酸化炭素を低下させている。これを反応式で示せば (1), (2) のようになる。

40 【0010】

【数 1】



【0011】 上記 (2) 式の反応は発熱反応であり、低温にすれば平衡は右辺に移行し、一酸化炭素濃度を下げることができるが、低温にすれば反応は遅くなり、現状では 200℃程度が限度である。この結果、一酸化炭素濃度は 0.1%～0.5%程度が実現できるが、上述の数百 ppm 程度さえ達成できない。

【0012】このため、極低濃度まで一酸化炭素を下げるためには特別な精製工程が必要になる。純度の良い水素を多量に必要とする化学工業では、例えばPSA（圧力スウィング吸着法）等により一酸化炭素がppmオーダーまで除去されているが、大規模な場合にのみ経済的に役立つ。また、経済性を重視しない場合は例えば実験室的には膜分離等により除去することが可能である。

【0013】他方、固体高分子燃料電池の場合、規模的には数百kW程度であり、200kWを例にとれば必要水素は200Nm³/H程度であり、コストパフォーマンスの良い精製法がなく、炭化水素、アルコール等を燃料とする固体高分子燃料電池システムはなかなか実現し難い。

【0014】本発明は上記の問題点を解決すべくなされたもので、電池燃料極に供給される改質燃料ガスの一酸化炭素濃度を実用レベルまで下げることにより、小型で経済的かつ長時間安定に運転できる固体高分子燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するため次のような手段により固体高分子燃料電池システムを構成するものである。請求項1に対応する発明は、炭化水素或いはアルコール系燃料を改質する燃料改質系とこの燃料改質系で改質された改質燃料ガスが導入される電池燃料極の電極触媒として白金合金、酸化剤が導入される電池酸化剤極の触媒として白金及び電解質として固体高分子膜を用いた燃料電池本体とから構成される固体高分子燃料電池システムにおいて、前記燃料改質系に一酸化炭素を選択的に酸化するための触媒層を設ける。

【0016】請求項2に対応する発明は、請求項1に対応する発明の一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層を白金担持触媒から構成する。請求項3に対応する発明は、請求項1に対応する発明の一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層をルテニウム担持触媒から構成する。

【0017】請求項4に対応する発明は、請求項1に対応する発明の一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層を白金担持触媒とルテニウム担持触媒の混合物から構成する。請求項5に対応する発明は、請求項1に対応する発明の一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層を白金担持触媒、ルテニウム担持触媒、白金担持触媒とルテニウム担持触媒の混合物の何れかの触媒と銅一酸化銅触媒とから構成する。

【0018】請求項6に対応する発明は、請求項1に対応する発明の一酸化炭素を選択的に酸化する触媒層の温度を100℃～250℃とする。請求項7に対応する発明は、請求項1に対応する発明の一酸化炭素を酸化するための空気又は酸素をO₂/CO=0.5～3.0の範囲で供給する。

【0019】請求項8に対応する発明は、請求項1に対

応する発明の触媒層へ供給する空気又は酸素源として電池酸化剤極の排ガスを用いる。従って、上記請求項1乃至請求項8に対応する発明の固体高分子燃料電池システムにあっては、電池入口のCO濃度が50ppm以下にできるので、燃料電池本体の性能及び耐久性が大幅に向上し、さらに触媒によるCO選択酸化方式はシステムをコンパクトにすると共に、他の方法と比較してエネルギーの有効利用を図ることが可能である。

【0020】

10 【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1はメタノールを燃料とする固体高分子燃料電池システムの構成例を示す系統図である。

【0021】図1において、1は電解質を固体高分子燃料極2及び酸化剤極触媒として白金を用いた電池酸化剤極3を有する燃料電池本体で、この燃料電池本体1には発熱部を冷却する水冷却部4が形成され、この水冷却部4に水処理装置5を通して冷却水が供給される。6は水冷却部4で燃料電池本体1の発熱部を冷却した水が補給水として供給される蒸気発生器である。

20 【0022】また、7はメタノール燃料Mが供給され、このメタノール燃料Mを加熱して気化する加熱蒸発器、8はこの加熱蒸発器7で気化したメタノール気体に蒸気発生器6で発生した水蒸気Sを適当な比で混合して供給される改質器で、この改質器8はメタノール気体及び水蒸気の混合気体を改質触媒層で反応させて水素を主成分とする改質ガスGに変換するものである。

30 【0023】さらに、9は改質器8より改質ガスGが供給され、この改質ガスGに含まれる一酸化炭素(CO)ガスを低下させる一酸化炭素(CO)変成器、10はこのCO変成器でCOガスを低下させた改質ガスGを冷却する熱交換器、11はこの熱交換器10により冷却された改質ガスGに燃料電池本体1の電池酸化剤極3より排出される酸素を含んだ酸化剤極排ガスの一部と混合されて供給される一酸化炭素(CO)選択酸化触媒層で、このCO選択酸化触媒層11はCOを選択してその濃度を低減させ、燃料電池本体1の電池燃料極2に導入する。

40 【0024】一方、12は空気Aを圧縮して燃料電池本体1の電池酸化剤極3に供給する空気圧縮機である。なお、OGは燃料電池本体1の電池酸化剤極3より排出される酸化剤極排ガスであり、またFGは燃料電池本体1の電池燃料極2より排出される燃料極排ガスである。

50 【0025】次に上記のように構成されたメタノールを燃料とする固体高分子燃料電池システムの作用を述べる。メタノール燃料Mが加熱蒸発器7に流入すると、このメタノール燃料Mは加熱気化され、蒸気発生器6からの水蒸気Sと適当な比で混合された後、300℃程度で改質器8に流入する。改質器8では、この混合気体を改質触媒層で反応させて水素を主成分とする改質ガスGに変換する。

【0026】次いで改質ガスGが200～250℃程度の温度でCO変成器9に流入すると、この改質ガスGは一酸化炭素を0.5%程度に低下させた後に、熱交換器10により70～170℃程度の温度に冷却され、燃料電池本体1の電池酸化剤極3から排出される酸素を含んだ酸化剤極排ガスOGの一部と混合される。

【0027】この場合、改質ガスGと酸化剤極排ガスOGとの混合比は O_2/CO （モル比）＝0.5～3の範囲で、適当な値を選択すればよく、触媒性能及び装置性能に依存する。

【0028】この酸化剤極排ガスOGと混合された改質ガスGは、CO選択酸化触媒層11に流入するとCOが選択酸化され、CO濃度は数十ppm以下に低減された後に燃料電池本体1の電池燃料極2に導かれる。

【0029】一方、酸化剤である空気Aは空気圧縮機12により圧縮されて燃料電池本体1の電池酸化剤極13に供給され、前述した電池燃料極2とで発電に使用された後、各々の極の排ガスFG、OGとなり、これらは加熱蒸発器7の熱源として利用される。

【0030】さらに、燃料電池本体1は発電に伴って熱が発生するので、冷却水が水処理装置5を通して水冷却部4に供給され、燃料電池本体5を冷却した後は蒸気発生器6の補給水として供給される。

【0031】このような固体高分子燃料電池システムにおいて、供給される燃料のCO濃度が低ければ低いほど、経済的にも耐久性の面でも好ましいが、ppmオーダにするためには耐CO被毒性に優れた白金合金、例えばPt-Pu合金を電極触媒として用いる。

【0032】また、電池酸化剤極3は通常空気にはCO ppm以下しか含まれないので、従来通りPtを電極触媒とする。この場合、運転温度にも依存するが、これによってある程度のCO濃度が許容されることになり、本発明者等の知見によれば80～100℃程度の運転温度であれば、数十ppm程度のCOは実用上問題とはならなくなる。また、この運転温度は通常の固体高分子燃料電池では無理なく実現できる温度であり、材料的にも全く問題はない。

【0033】さらに、CO低減方法としては種々の方法が考えられるが、ここでは上述のようにCO濃度が数十ppm程度であれば、十分に満足できることを考慮して最も安価でコンパクトな装置が可能な触媒によりCOを選択的に酸化する方式が用いられる。この場合、酸化する酸素源としては電池カソード排ガスの酸素利用率40～60%程度で0.5に近い程効率が良く、好ましいけれどCO選択酸化触媒層11の性能及び触媒反応装置の性能に依存する。勿論、この値が大きければ大きいほどCO濃度を極限まで低くすることができるが、システム全体としての効率は悪くなり、好ましいものではない。

【0034】ここで、最大の課題はCO選択酸化触媒層11の性能であり、この性能によっては本実施の形態の

システムの効果を半減するといっても過言ではない。本発明では、CO選択酸化触媒層11として例えばγ-Al₂O₃のような高表面積の担体に担持された白金触媒が適している。担持ルテニウム担持触媒も同様であり、更に白金とルテニウム担持触媒とを混合して使用しても良い。これらの触媒は改質ガス中に多量に存在する水素の酸化を抑えてCOのみを選択的に酸化する力がある。

【0035】また、これらの触媒に銅-酸化銅触媒を5～20%程度添加すると触媒層入口CO濃度の変動に対して応答が良くなり、触媒層の出口CO濃度が安定する。実際のシステムでは、前段のCO変成器9で0.2～0.5%程度までCO濃度が低減されてCO選択酸化触媒層11に入ってくるが、流量、温度等の変動により入口CO濃度の変動することは避けられない。

【0036】次いで重要なファクターはCO選択触媒槽11の温度である。CO選択触媒槽11の温度は100～250℃に保たれるのが良い。下限の温度は触媒のCO酸化能力によって決まってくるが、共存する水蒸気の影響が著しく、100℃以下では触媒に凝縮し、著しく触媒性能を低下させる。上限の温度は温度が高くなれば、CO酸化の選択性が失われ、改質ガス中に存在する多量の水素、炭酸ガス等による副反応も起こり、逆にCOの出口濃度が高くなる。

【0037】触媒層を上記の温度範囲に保つには、触媒層入口温度を制御することが重要であり、CO酸化反応の発熱等を考慮すると、70～170℃の範囲で制御するのが良い。

【0038】ここで、本実施の形態のシステムに用いるCO選択触媒の具体例について説明する。

30 例1（触媒A）

市販のγ-Al₂O₃の造粒体（3φ球、気孔率約40%）に含浸法で白金をできるだけ表面に0.5%（Wt）担持させた後、400℃還元雰囲気化で焼成して調整した。

【0039】例2（触媒B）

同様なγ-Al₂O₃の造粒体に含浸法でルテニウムをできるだけ表面に1%（Wt）担持させた後、350℃還元雰囲気化で焼成して調整した。

40 【0040】例3（触媒C）

同様なγ-Al₂O₃の造粒体に含浸法で銅を30%（Wt）担持させた後、300℃還元雰囲気化で焼成して調整した。

【0041】触媒A、B、Cで種々の組合せの触媒層を形成し、改質ガスの模擬として（CO 0.3%、CO₂ 20%、H₂O 10%、H₂ バランス）ガスを試験ガスとして通常の流通法でCO選択酸化試験を実施した。この場合空間速度は実ガス流量（STP）及び貴金属触媒容積基準で、10000H⁻¹とした。その結果を示すと表1に示すようになる。

50 【0042】

【表1】

試験番号	触媒層構成	触媒層温度	出口CO濃度 [ppm]
1	Aのみ	200 ~220 ℃	50
2	Bのみ	160 ~180 ℃	30
3	A 50%+B 50% 混合	180 ~200 ℃	35
4	試験1の構成 + C (15%) 層	200 ~220 ℃	40
5	試験3の構成 + C (10%) 層	180 ~200 ℃	27

上記実施の形態では、アルコール系燃料を改質するシステムについて述べたが、炭化水素燃料を改質する場合についても前述同様に実施できるものである。

【0043】

【発明の効果】以上述べたように本発明による固体高分子燃料電池システムによれば、電池入口の一酸化炭素濃度が50ppm以下にできるので、燃料電池本体の性能及び耐久性が大幅に向上し、さらに触媒による一酸化炭素選択酸化方式はシステムをコンパクトにすると共に、他の方法と比較してエネルギー効率的にも有利であり、固体高分子燃料電池システムの実用化に大きく貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による固体高分子燃料電池システムの実 *

* 施の形態を示す構成図。

20 【符号の説明】

- 1 ……燃料電池本体
- 2 ……電池燃料極
- 3 ……電池酸化剤極
- 4 ……水冷却部
- 5 ……水処理装置
- 6 ……蒸気発生器
- 7 ……加熱蒸発器
- 8 ……改質器
- 9 ……CO変成器
- 30 10 ……熱交換器
- 11 ……CO選択酸化触媒層

【図 1】

